

PAT-NO: JP357185119A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57185119 A

TITLE: MANUFACTURE OF STRETCHED AND BLOWN CONTAINER

PUBN-DATE: November 15, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHIBUTA, MINEO

IMANISHI, MASAMICHI

HAYASHI, SEIICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DAINIPPON INK & CHEM INC

N/A

SUNTORY LTD

N/A

KAWAMURA INST OF CHEM RES

N/A

APPL-NO: JP56069325

APPL-DATE: May 11, 1981

INT-CL (IPC): B29D023/03

US-CL-CURRENT: 264/537

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a stretched and blown container improved in the gas barrier properties, by producing the container using specified gases as pressurized fluid that is used when a parison of a thermoplastic resin is blow molded.

CONSTITUTION: In a method wherein a thermoplastic resin is injection molded

or extruded into a parison, and the parison is stretched and blow molded into a container, at least one of gases selected from carbon dioxide, nitrogen, helium, neon, argon, krypton and xenon is employed as a pressurized fluid at the time of the blow molding. As a thermoplastic resin used is preferred polyethylene terephthalate, polyvinyl chloride, polyvinyl chloride/vinylidene chloride copolymer, polyacrylonitrile, or the like. It is desirable that during the period from the time when the container has been blow molded to the time when contents are loaded into the container, the container is filled with said inert gas, or stored in an atmosphere of said inert gas, which will result in the improvement in the gas barrier properties after the loading of the container.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—185119

⑪ Int. Cl.³
B 29 D 23/03

識別記号

庁内整理番号
7639—4F

⑬ 公開 昭和57年(1982)11月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 延伸ブロー容器の製造方法

⑯ 特 願 昭56—69325

⑰ 出 願 昭56(1981)5月11日

⑱ 発 明 者 渋田峰夫
船橋市習志野台4—4—2—40
5

⑲ 発 明 者 今西正道
京都府乙訓郡大山崎町円明寺西
法寺1—9—9—402

⑳ 発 明 者 林誠一

浦和市岸町5—15—23

㉑ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58
号

㉒ 出 願 人 サントリー株式会社
大阪市北区堂島浜2丁目1番40
号

㉓ 出 願 人 財団法人川村理化学研究所
浦和市上木崎2丁目7番8号

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

延伸ブロー容器の製造方法

2 特許請求の範囲

1 熱可塑性樹脂から射出成形又は押出成形したポリソンを延伸ブロー成形することによつて容器を製造する方法において、ブロー成形時の加圧流体として二酸化炭素、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン及びキセノンのうちから選ばれた少なくとも1種のガスを使用することを特徴とする延伸ブロー容器の製造方法。

2 熱可塑性樹脂がポリエチレンテレフタレートである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 容器がビール用容器である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は熱可塑性樹脂からの延伸ブロー容器の

製造方法に関するものであり、その目的とするところは延伸ブロー成形法を改善することにより内容物充填後の容器壁膜を適してのガスの透過を抑制することにある。

熱可塑性樹脂を射出又は押出成形してポリソンを作り、次に2軸方向に配向させる延伸ブロー成形法により得られる延伸ブロー容器は、力学的強度、耐クリープ性、耐衝撃性、ガスバリアー性等がすぐれており、炭酸飲料、果汁飲料等の清涼飲料、乳飲料等の清涼飲料容器、食酢、醤油、食用油、等の調味料容器、ビール、清酒、ウイスキー、ワイン等のアルコール飲料容器、洗剤等のトイレタリー容器、化粧品、香粧品容器、化学薬品容器、医薬品容器等の広い用途に使用され始めている。

しかし、これらの容器を形成する樹脂は熱可塑性線状高分子であるために、延伸ブロー成形法により分子配向と結晶化度を向上せしめたいといふ

ても、容器壁膜を通してのガス透過を皆無にすることはできないことが問題になっている。特に、内容物充填後に、容器壁膜の外部から酸素ガスが容器内へ透過するために、内容物が酸化されたり、変性され、例えば、飲料物では味の低下、食用油では酸敗等が起こり、当業界の大きな課題になっている。また、炭酸飲料物では、充填した炭酸ガス圧の低下が生じる。

延伸ブロー容器のガスバリアー性を向上するために、これまでに多くの提案がなされている。例えば、特開昭53-109552は、容器の平均密度と厚さ方向の屈折率を規定して容器の微細構造面からガスバリアー性の向上を計っている。また、特開昭51-81857は、樹脂成分の変性によりガスバリアー性の向上を計っている。更に、米国特許4098769は、樹脂成分の変性を提案しており、ベルギー特許874105は、

窒素、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン及びキセノンのうちから選ばれた少なくとも1種のガスを使用することを特徴とする延伸ブロー容器の製造方法が提供される。上記の不活性ガスを用いて製造した本発明の容器に外気中で内容物を充填してから保存すると、外気中からの酸素の透過量が減少し、炭酸飲料物の場合には炭酸ガスの圧損が減少する。

本発明の方法に使用される熱可塑性樹脂は、延伸ブローが可能のものであれば何でもよいが、ポリエチレン、テレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、ポリアクリロニトリル等が好適である。これらの樹脂は単独重合体でも共重合体でもよく、また着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、帯電防止剤、抗菌剤、滑剤、顔料、ガスバリアー性向上を目的とした添加剤等の添加剤を含有することができる。

ポリエステル樹脂を2軸延伸ブローする前にポリビニルアルコールをコーティングすることによりガスバリアー性の改良を計っている。

これらの提案のように、樹脂の種類、化学組成、樹脂の性質、成形加工方法などを工夫して容器に特定の微細構造を付与する方法、あるいはハイバリアー性樹脂のコーティング、金属膜の蒸着等の方法は、ガスバリアー性を向上させる方法として有効であり、検討は欠かすことができない。

本発明者等も、延伸ブロー容器のガスバリアー性向上の課題に対し、樹脂から成形法まで種々の検討を行つて来た。その結果、意外にも延伸ブロー成形時のブロー用加圧流体の性質が充填後の容器壁膜のガスバリアー性に大きく関与することが判明した。斯くして、本発明によれば、熱可塑性樹脂から射出成形又は押出成形したバリソンを延伸ブロー成形する際の加圧流体として、二酸化炭

素を乾燥後、射出又は押出成形してバリソンを形成するが、射出又は押出機に供給する樹脂用のホッパーから射出又は押出機内までは窒素ガス雰囲気に変換することが望ましい。

成形したバリソンを、所謂、ホットバリソン法により、引続いて延伸ブロー成形してもよいし、あるいはコールドバリソン法により、バリソン成形工程と延伸ブロー工程とを分離してもよい。コールドバリソン法の場合、成形されたバリソンは延伸ブローするまで保管されるが、この場合、二酸化炭素、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等の雰囲気下に保管することが望ましい。また、延伸ブロー成形も、上記不活性ガスの雰囲気下で行なうことが望ましいが、本発明に従つて、延伸ブロー時の加圧流体として、二酸化炭素、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン及びキセノンから選ばれた少なくとも

1種のガスを使用することがガスバリアー性向上に対して決定的に一段と顕著な効果をもたらす。延伸ブロー成形してから内容物を充填するまでのあいだ上記不活性ガスで容器内を充填しておくとか、上記不活性ガス雰囲気下で保管することが特に望ましく、かかる実施態様は、本発明の方法による効果と相俟つて、充填後の容器のガスバリアー性の向上を一層顕著にする。

以下に、実施例によつて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

固有粘度0.73のポリエチレンテレフタレート（PET）のペレットを減圧乾燥して水分率0.005%以下にした後、日精ASB機械（株）製ASB-150配向ブロー成形機を用いて、シリンダー温度：前部270℃；中間部260℃；後部250℃；ホットランナー温度280℃、射出圧力50kg/cm²、

射出時間10秒、冷却時間12秒にて全長150mm、円筒平行部の外径26mm、内径19mmのポリソンを成形し、再加熱の後、ビールびん形状のボトル（全長270mm、内容積1ℓ）を、加圧流体として窒素ガスを用い、15kg/cm²のガス圧で成形した。

尚、樹脂ペレットの収容ホッパーは窒素ガスで置換し、また、配向ブロー成形機のポリソン金型部、再加熱部、ブロー部及び取出し部は窒素ガスの雰囲気とした。

実施例 2

実施例1と全く同じようにして加圧流体として二酸化炭素を用い、その他の雰囲気は窒素ガスとして、1ℓボトルを成形した。

比較例 1

実施例1と全く同じ方法で、雰囲気及び加圧流体ともに空気を使用して、1ℓボトルを成形した。

実施例 3 及び 比較例 2

実施例1及び比較例1で成形したボトル夫々5本に、成形後直ちに市販の大豆油を満量まで充填し、ポリエチレン製のキャップにて密封した。これら合計10本の容器を、空気調節していない際の当る部屋の窓際に3か月間放置した。放置後、大豆油の酸価及び過酸化値を測定した。

尚、酸価はJIS K-2504、過酸化値は日本油化学会編、油脂化学便覧（丸善）360（1958）の測定方法で行った。測定結果を表1に示す（表中の酸価及び過酸化値は5本の平均値を示す）。

表 1

	酸 価	過酸化値
充填前大豆油の初期値	0.07	5.2
実施例3（窒素ガス）	0.15	12.6
比較例2（空気）	0.48	73.4

表1の結果から、本発明の方法による窒素ガスで成形したボトル（実施例3）と空気中で成形したボトル（比較例2）を比較すると、大豆油の劣化に対し本発明の方法は顕著な効果が認められた。これは、容器壁外部からの酸素の透過量の差によるものである。

実施例 4 及び 比較例 3

実施例2及び比較例1で成形したボトル夫々5本に成形後直ちに4ボリュウムの炭酸水1ℓを充填し、口部に圧力計を接合して密封した後、20℃の部屋に放置した。放置後、容器内部の圧力を経時的に読み取り、充填直後と比較して保持率を測定した。結果を表2に示す。

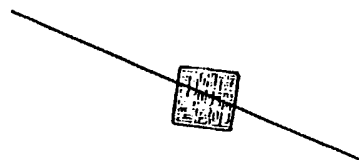


表 2

表 2

	容器内圧力保持率 (%)	
	実施例 4 (二酸化炭素)	比較例 3 (空気)
充満直後	100	100
1週間後	100	94.3
2週間後	100	87.2
4週間後	97.2	85.4
8週間後	93.5	83.6
12週間後	90.6	80.5

特開昭57-185119(4)

本発明の方法による二酸化炭素にて成形したボトル(実施例4)は、2週間まで圧力損失がなく、12週間後も90%を保持しているのに対し、空気にて成形したボトル(比較例3)の場合は、1週間後に大きな圧力損失が生じ、その後も徐々に圧力損失が進行して12週間後には80%まで低下した。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

同 サントリー株式会社

同 財団法人 川村理化学研究所

代理人 弁理士 小田 島 平 吉

同 弁理士 深 浦 秀 天

